

УДК 621.386.12:543.422.8

## АНАЛИЗ РАБОТЫ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОМЕТРОВ «СРВ» НА ПРЕДПРИЯТИЯХ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

А.А.Веригин, В.А.Петров

ТОО «Дальтек-У-Ка»

492024, Усть-Каменогорск, Крылова 85, корп. 1

[daltek@ukg.kz](mailto:daltek@ukg.kz)

Поступила в редакцию 2 сентября 2002 г.

В работе представлен многолетний опыт использования рентгенофлуоресцентных спектрометров типа СРВ (спектрометр рентгеновский высокочувствительный) для определения массового содержания элементов в продуктах различных производств.

Рассмотрены основные трудности и мешающие факторы, возникающие при решении различных аналитических задач, а также аппаратурно-методические пути устранения этих факторов.

Оценки характеристик погрешностей методик выполнения измерений и полученные пороги обнаружения показывают возможности решения сложных задач контроля технологических процессов с использованием энергодисперсионных спектрометров «СРВ», производимых ТОО «Дальтек-У-Ка».

**Веригин Александр Александрович** – директор по научной работе ТОО «Дальтек-У-Ка», кандидат физико-математических наук.

**Область научных интересов:** взаимодействие излучений с веществом, рентгено-спектральный анализ.

**Автор более 60 печатных работ.**

**Петров Валерий Александрович** – генеральный директор ТОО «Дальтек-У-Ка», кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий филиалом кафедры экспериментальной физики Восточно-Казахстанского государственного университета.

**Область научных интересов:** физика конденсированного состояния, приборы и методы рентгеноспектрального анализа.

**Автор 90 печатных работ.**

На протяжении длительного времени ТОО «Дальтек У-Ка» осуществляет разработку, изготовление и внедрение рентгеновских спектрометров с энергетической дисперсией типа СРВ для нужд промышленных предприятий Республики Казахстан [1]. Приборы предназначены для элементного анализа и могут быть использованы в геологии, добывающей и перерабатывающей промышленности, цветной и черной металлургии, а также при анализе объектов окружающей среды.

Спектрометры типа СРВ структурно состоят из следующих основных модулей: источника возбуждения - рентгеновского источника на основе рентгеновских трубок, полупроводникового детектора, процессора спектрометрических импульсов, встраиваемого в персональный компью-

тер, измерительной камеры и блока автоматического управления приводом пробоподающего устройства.

В вариантах модификаций спектрометров использовали различные рентгенооптические схемы измерения (РСИ). При двухосевой РСИ исследуемая проба облучалась непосредственно рентгеновским источником, а при трехосевой РСИ характеристическое рентгеновское излучение пробы возбуждалось поляризованным излучением от вторичной мишени, как это показано на рис. 1. В многоцелевых спектрометрах в измерительной камере предусматривался переход от одной РСИ к другой. В зависимости от выбранной РСИ устанавливался тот или иной рентгеновский источник, который должен был обеспечи-

вать достаточную интенсивность рентгеновского излучения и высокую стабильность своих параметров при работе спектрометра за все время аналитического измерения и в условиях длительной эксплуатации.

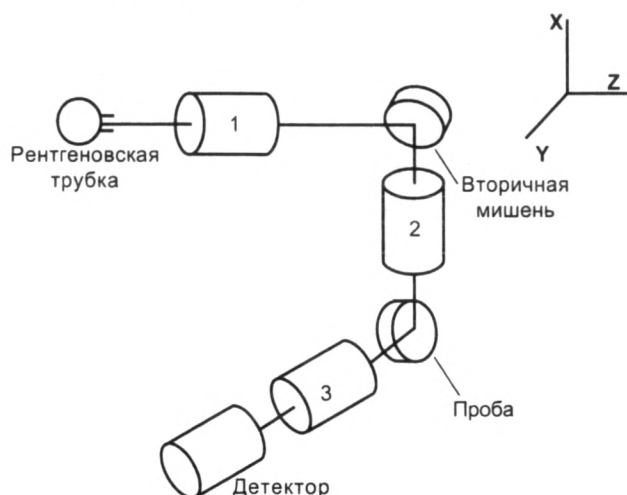


Рис.1. Трехосевая рентгенооптическая схема измерений спектрометра СРВ-1-В:  
1,2,3 – коллимационные каналы

Характеристики полупроводниковых детекторов (энергетическое разрешение и максимальная загрузка) выбирались в зависимости от аналитической задачи и условий анализа [2]. Для обеспечения высоких порогов обнаружения использовались охлаждаемые жидким азотом полупроводниковые детекторы с энергетическим разрешением не хуже 150 эВ, а в случае экспресс-анализа на спектрометрах типа СРВ применяли Si-PIN детекторы с разрешением не хуже 190 эВ.

Для обеспечения высокой точности рентгено-спектрального анализа, сравнимого с точностью количественного химического анализа, в спектрометрах типа СРВ использовали пробоподающие устройства, которые обеспечивали точную установку кюветы с пробой в измерительной камере. В зависимости от назначения прибора в различных модификациях спектрометров использовался анализ проб как с верхней поверхностью облучения, так и с нижней (через тонкую полимерную пленку).

Управление работой спектрометра осуществлялось с помощью разработанных предприятием унифицированных электронных устройств, сопрягаемых с ЭВМ. В комплект программного обеспечения спектрометра входят программные комплексы: «DIAMS», «SRV 2001» и «SAMPLE».

Программное обеспечение для управления процессором спектрометрических импульсов «DIAMS» осуществляет градуировку спектрометра по энергии и ширине пиков, задание остано-

ки набора спектра по “живому” или реальному времени, по достижению заданного количества импульсов в выбранном пике или по заданной статистической погрешности. Предусматривается задание измерения серии проб с выдачей сигнала после измерения пробы на исполняющий механизм смены пробы.

Программное обеспечение «SRV 2001» предназначено для проведения качественного и количественного анализа. В нем применены процедуры обработки энергетических спектров, такие как поиск пиков, вычитание фона, идентификация пиков, разделение наложенных пиков.

Для расчета концентрации в программе используется метод множественной регрессии. Для аналитиков-методистов предусмотрено семь видов уравнения связи, в том числе основанных на способе стандарта фона. В качестве аналитического параметра может быть выбран любой пик энергетического спектра или любая комбинация пиков.

Программное обеспечение «SAMPLE» предназначено для полуколичественного анализа способом фундаментальных параметров. Методическое обеспечение разрабатывалось для конкретных аналитических задач в соответствии с техническим заданием на изготовление каждого отдельного спектрометра.

Методические трудности, возникающие по ходу ввода спектрометра в эксплуатацию, были связаны с эффектами селективного поглощения и возбуждения при анализе полиметаллических руд и продуктов их технологической переработки. Кроме того, из-за недостаточного разрешения полупроводникового детектора имело место наложение аналитических линий, например, при определении Zn в медном, свинцовом и цинковом концентратах (рис.2) или при анализе As в товарном цинковом концентрате, когда на линию  $AsK_{\alpha 1,2}$  накладывалась линия  $PbL_{\alpha 1}$ .

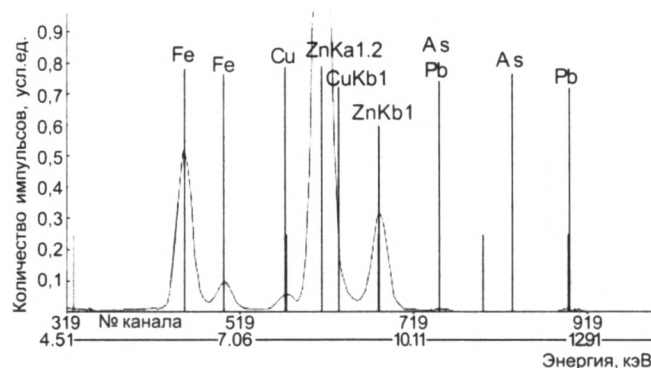


Рис.2. Наложение линий  $CuK_{\alpha 1}$  и  $ZnK_{\alpha 1,2}$  в цинковом концентрате

При анализе легких элементов, как это имело место при определении массового содержания Si в продуктах обогащения полиметаллических руд, возникающие трудности были связаны с низким выходом флуоресценции Si и значительным поглощением характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) в воздушном промежутке между пробой и окном детектора.

При решении задачи анализа продуктов технологического процесса цеха рафинации свинцового завода ОАО «Казцинк» требовалось обеспечить низкие пороги обнаружения. Имело место также наложение линий ХРИ атомов Pb и Bi, что требовало выбора метода их разделений.

Для предприятия АО «УМЗ» при производстве закиси-окиси урана из «желтого кека» («желтый кек» - продукт выщелачивания горной породы азотной кислотой без предварительного обогащения) решалась задача создания аппаратно-методического комплекса на базе спектрометра с энергетической дисперсией СРВ-1-В. Это было вызвано тем, что такая задача предлагаемым рентгенофлуоресцентным методом до сих пор еще не решалась.

Учет вышеуказанных особенностей аналитических измерений должен был также обеспечиваться высокой надежностью аппаратуры при эксплуатации спектрометров и показывать необходимые характеристики сходимости и воспроизводимости аналитических данных.

В табл. 1 и 2 представлены данные по погрешности выполнения измерений концентрации меди и цинка в медном и цинковом concentra-

тах. Данные получены на рентгеновском спектрометре СРВ-1, который уже почти пять лет эксплуатируется в условиях экспресс-анализа руд и продуктов их технологической переработки на Николаевской обогатительной фабрике корпорации «Казакхмыс».

Таблица 1

Оценка характеристики систематической погрешности результатов анализа 90 проб Николаевской обогатительной фабрики корпорации «Казакхмыс»

Интервал содержания определяемого элемента, % мас.	Среднеквадратичное отклонение, % мас.	Значимость расхождений по t-критерию, % мас. $t_{расч}/t_{табл}$
В цинковом концентрате		
0,5-0,99	0,0467	0,08/2,37
1,0-1,99	0,0308	1,88/2,12
2,0-4,99	0,1168	0,65/2,09
5,0-9,99	0,1331	1,50/2,11
10,0-24,9	0,1630	1,07/3,18
40,0-49,9	0,2487	1,50/2,06
В медном концентрате		
0,10-0,19	0,0106	1,60/2,12
0,2-0,49	0,0149	1,48/2,26
1,0-1,99	0,0399	0,19/2,45
2,0-4,99	0,0503	1,82/2,08
5,0-9,99	0,0691	0,19/2,78
10,0-19,9	0,0792	2,32/2,67
20,0-29,9	0,1181	0,16/2,14

Таблица 2

Оценка характеристики случайной составляющей погрешности, проведенная по трем сериям измерений (11 измерений в серии)

Элемент	Проверка по критерию Кохрена, $G_{\max}/G_{табл}$	Среднеквадратичное отклонение, % мас.	Границы интервала случайной составляющей погрешности, % мас.	Границы интервала допустимой погрешности химического анализа (представлены заказчиком), % мас.
Cu	0,51/0,602	0,058	0,1	0,12
Zn	0,48/0,602	0,20	0,40	0,49
Pb	0,52/0,602	0,018	0,03	0,12
Fe	0,42/0,602	0,14	0,28	0,31
Cu	0,51/0,602	0,058	0,11	0,12

Характеристики погрешностей результатов количественного анализа, выполненного по методике рентгенофлуоресцентного анализа с помощью спектрометра, оценены с применением другой методики (классическая химия) с установленными характеристиками погрешности (метод сравнения) и показали, что погрешности анализа не пре-

вышают допустимых значений, регламентированных для количественного химического анализа.

Конечной целью работы цеха рафинации, где эксплуатируется спектрометр СРВ-6, является получение рафинированного свинца согласно ГОСТ 3778-77, показатели качества которого по примесям приведены в табл. 3.

Таблица 3

Содержание примесей в свинце марки С-О (ГОСТ 3778-77), % мас.

Свинец не более	Серебро, не более	Медь, не более	Висмут, не более	Мышьяк, не более	Олово, не более	Сурьма, не более
Основа	0,0003	0,0005	0,004	0,0005	0,0005	0,005

Поступающий в цех рафинации из плавцеха черновой свинец в соответствии со стандартом предприятия должен иметь состав, представленный в табл. 4. В соответствии с этими требованиями ставилась задача определять на спектрометре СРВ-6 содержания примесей в свинце в широком диапазоне элементов на уровне  $10^{-4}$  %.

Таблица 4

Содержание примесей в черновом свинце (СТП 3806-51-91), % мас.

Pb, не менее	As, не более	Sb, не более	Bi, не более	Te, не более
91	1,5	3,0	1,2	0,06

Такие требования удалось выполнить с использованием трехосевой РСИ. Материал вторичной мишени подбирался экспериментально, исходя из лучших условий формирования энергетических спектров. Использовалась мощная, охлаждаемая водой рентгеновская трубка (анодный ток 40 мА). Были получены следующие пороги обнаружения (г/т): Cu-3,33; Ag-2,10; Sn-2,8; Sb-0,97. Избирательность возбуждения аналитических линий при различном материале вторичной мишени хорошо иллюстрируется на рис. 3.

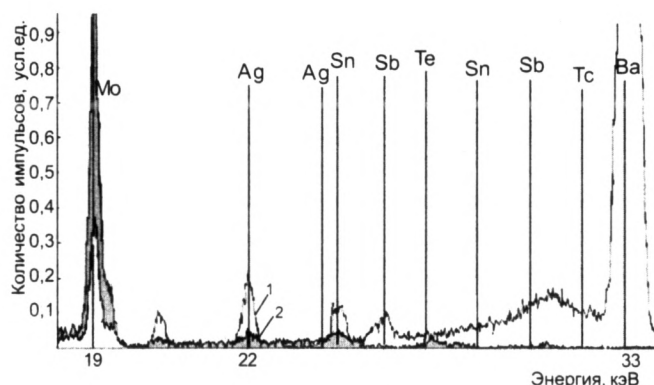


Рис. 3. Энергетические спектры от образца Pb, полученные при возбуждении излучением от различных вторичных мишеней: 1-Ва мишень; 2- Мо мишень

На энергетических спектрах имело место наложение пиков (рис. 4) Pb и Bi. Для устранения этого нежелательного эффекта был применен метод разделения линий, основанный на возможности описания пика распределением Гаусса. Результат такой обработки участка спектра показан на рис. 4.



Рис. 4. Пример разделения энергетических линий PbL и BiL с помощью метода Гаусс-анализа

Весь использованный комплекс аппаратно-методических мер позволил с помощью спектрометра СРВ-6 добиться результатов, полностью удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к анализу качества продуктов свинцового производства. Накопленный статистический материал по результатам анализа стандартных образцов с помощью этого прибора дал значения схожимости и воспроизводимости, которые подтверждают такое заключение (табл. 5).

Таблица 5

Результаты расчетов параметров схожимости и воспроизводимости анализа примесей в черновом свинце методом РСФА на спектрометре СРВ-6

Элемент	Интервал содержаний, % мас.	Характеристики погрешности	
		Схожимость d, % мас.	Воспроизводи- мость D, % мас.
Cu	0,02-0,49	0,0017	0,008
Te	0,05-0,099	0,018	0,002
Ag	0,2-0,49	0,0057	0,0065

Задача определения массового содержания кремния с помощью энергодисперсионного спектрометра СРВ-1В, установленного на другом предприятии ОАО «Казцинк», решалась за счет использования близкого расположения пробы, рентгеновского источника и детектора в двухосевой РСИ с тонким Be-окном (10 мкм) Si-PIN детектора. Чтобы отказаться от дополнительных операций пробоподготовки (прессование со связующим



или сплавление), пробы крупностью частиц не менее 0,045 мм запрессовывали в прободержатели в виде металлического кольца без связующего. Все эти практические меры позволили обеспечить необходимый уровень определения содержания Si в продуктах Зырянского горно-обогатительного комплекса ОАО «Казцинк». На этом же предприятии имелись трудности в определении концентрации As, связанные с наложением линий Pb на линии As на энергетических спектрах. С этой целью для повышения концентрационной чувствительности в качестве аналитического параметра использовали отношение площадей пиков As и Pb  $[(N_{As_{K_{\alpha 1.2}}} + N_{Pb_{L_{\alpha 1}}}) / N_{Pb_{L_{\beta 1}}}] \cdot N_{As_{K_{\beta 1}}}$ .

При неизменных условиях измерений отношение  $N_{Pb_{L_{\alpha 1}}} / N_{Pb_{L_{\beta 1}}}$  оставалось постоянным, и рост аналитического параметра был обусловлен только увеличением концентрации As. Это и было основой методического подхода при определении содержания As с требуемыми порогами обнару-

жения до 0,004 % мас.

Как уже было отмечено, для некоторых элементов в анализируемых полиметаллических продуктах наблюдаемое наложение линий  $Su_{K_{\beta 1}}$  и  $Zn_{K_{\alpha 1.2}}$  (см. рис. 2) затрудняло проведение анализа, поэтому определение Zn в медном, свинцовом и цинковом концентратах проводили только по линии  $K_{\beta 1}$ .

Для анализа продуктов уранового производства АО «УМЗ», в связи с их спецификой состояния и значений концентраций определяемых элементов, потребовалось создание универсального прибора - спектрометра СРВ-1-В. К отмеченным выше особенностям анализируемого сырья добавлялась необходимость определения таких примесей, как Gd, Er, Fe, Si, P, Al, Na, K и Ca в твердых пробах и в растворах. Диапазон концентраций и погрешности определения для некоторых из этих элементов приведены в табл. 6.

Таблица 6

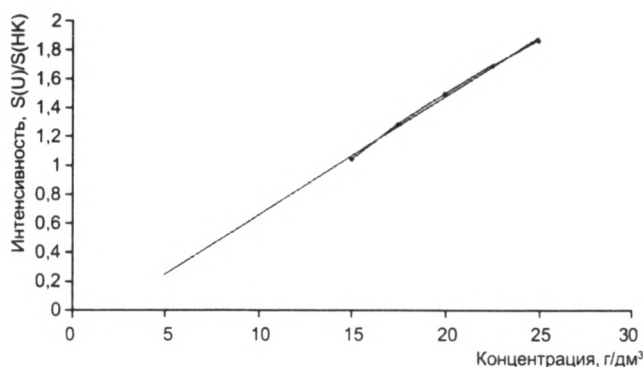
Диапазон концентраций и погрешности определения элементов в пробах уранового сырья

Форма продукта	Элемент					
	Гадолиний		Эрбий		Кремний	
	Диапазон содерж., % мас.	$\Delta$ отн., %	Диапазон содерж., % мас.	$\Delta$ отн., %	Диапазон содерж., % мас.	$\Delta$ отн., %
Порошок (% мас.)	0,0008-1	30	0,0008-1	30	0,015-0,05	30
	1-60	5	1-60	5	0,05-5	15
Раствор (г/дм <sup>3</sup> )	0,008-10	30	0,008-10	30	0,15-0,5	30
	10-600	5	10-600	5	0,5-50	15

Для снижения компонент фона, обусловленных рассеянным пробой излучением рентгеновской трубки, использовалась трехосевая РСИ со сменной вторичной мишенью (см. рис. 1). Для анализа легких элементов камера, в которой происходит регистрация ХРИ от пробы, вакуумировалась. При этом проба находилась в кювете из фторопласта и была отделена от вакуумной камеры лавсановой пленкой толщиной 4 мкм.

Пробами, поступающими на анализ, являлись азотнокислые растворы «желтого кека» с содержанием U от 150 до 250 г/дм<sup>3</sup>, в которых присутствовали примеси Fe и Si в виде нерастворимых осадков до 5 г/дм<sup>3</sup> (сумма остальных примесей 0,1 %), а также фильтраты этих растворов с содержанием растворимых примесей до 1 %. Образцы сравнения готовились на основе азотнокислого уранила «ч.д.а» ( $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) с паспортным значением содержания основного вещества 99,95 % путём разбавления в одномолярной

азотной кислоте марки «ч.д.а». В качестве аналитической выбрана  $L_{\alpha 1}$  линия характеристического излучения урана. Для учета влияния матрицы определяемых образцов использовался способ стандарта-фона. В качестве фона регистрировали некогерентно рассеянное на пробе характеристическое излучение элемента вторичной мишени. Наблюдаемая зависимость концентрации U в растворе от интенсивности была нелинейна, к тому же при концентрациях выше 175 г/дм<sup>3</sup> имела обратную зависимость, обусловленную увеличением эффекта поглощения излучения U в пробе. Для устранения этого эффекта было использовано разбавление в 10 раз образцов сравнения и рабочих растворов. Градуировочный график с поправкой по способу стандарта фона, построенный по разбавленным образцам, представлен на рис. 5, на котором видно, что в этом случае наблюдается прямо пропорциональная зависимость площади аналитического пика от концентрации.



**Рис.5.** Градуировочный график зависимости интенсивности от концентрации  $U$  в растворе для способа стандарта фона, построенный по разбавленным образцам

Полученные для разработанной с использованием спектрометра СРВ-1-В методики выполнения измерений (МВИ) метрологические характеристики представлены в табл. 7.

Для оценки возможностей определения низких содержаний элементов (особый интерес для технологов представляли элементы гадолиний и эрбий) рассчитали порог обнаружения Gd и Er для спектрометра СРВ-1-В. Расчет порога обнаружения, т.е. порогового содержания определяемых элементов  $C_{nj}$ , проводился по формуле

$$C_{nj} = 3 C_{COj} \cdot \frac{\sqrt{N_{\phi j}}}{N_{Aj}} \%,$$

где  $C_{COj}$  - содержание определяемого  $j$ -го элемента в стандартном образце, г/дм³;  $\bar{N}_{\phi j}$  - среднее арифметическое значение площадей фона линии определяемого элемента;  $\bar{N}_{Aj}$  - среднее арифметическое значение площадей пиков аналитической линии определяемого элемента.

**Таблица 7**

Метрологические характеристики методики выполнения измерений (МВИ) массового содержания урана в азотнокислых растворах «желтого кека»

Диапазон концентраций, г/дм³	Характеристики погрешности		
	Сходимость $d$ , г/дм³	Воспроизводимость $D$ , г/дм³	Точность анализа, $\pm \Delta$ , г/дм³
150-250	4,7	5,3	3,71

Для получения метрологических характеристик методики определения содержаний при анализе Gd, как и в случае U, готовили образцы градуировочные (ОГ). Образцы градуировочные готовили на основе закиси-оксида урана так, чтобы состав ОГ был близок к составу рабочих проб с содержанием Gd 1 г/дм³ и U 80 г/дм³. Для Gd и Er пороги

обнаружения составили 0,001 г/дм³. По измеренным энергетическим спектрам от ОГ методом множественной регрессии находили уравнение связи площади аналитического пика определяемого элемента и его концентрации в пробе. Полученные метрологические характеристики определения Gd на спектрометре СРВ-1-В представлены в табл.8.

**Таблица 8**

Метрологические характеристики определения гадолиния на спектрометре СРВ-1-В

Диапазон определяемых содержаний, г/дм³	Неискл. сист. погрешность $\theta$ , отн. ед.	Показатель сходимости $\sigma_{сх}$ , отн. ед.	Суммарная погрешность $\delta$ , отн. ед.
0,001 – 0,01	0,045	0,19	0,27
0,01- 0,1	0,027	0,19	0,27

Результаты проведенной работы убедительно показывают, что созданный программно-методический комплекс на основе рентгенофлуоресцентного спектрометра с энергетической дисперсией СРВ-1-В позволяет решать сложные аналитические задачи контроля технологических процессов при переработке новых видов сырья и/или получении новых типов продуктов.

Общей важной характеристикой всех эксплуатируемых спектрометров является их надеж-

ность. Надежность спектрометров типа СРВ обусловлена простотой их конструкции и блочным построением. Так, пятый год работает круглосуточно СРВ-1 на Николаевской обогатительной фабрике корпорации «Казахмыс». Три года без какого-либо ремонта работает СРВ-1Т в ОАО «УК ТМК». Необходимо отметить и тот факт, что, благодаря простоте устройства спектрометра и удобному программному обеспечению, персонал очень быстро обучается приемам и методам работы на

приборе, а на всем протяжении эксплуатации представителями изготовителя осуществляются постоянные методические консультации.

Таким образом, анализ работы внедренных спектрометров типа СРВ показывает: они выгодно отличаются по простоте конструкции и обслу-

живанию и являются достаточно надежными, что позволяет получать с их помощью результаты, сравнимые с данными химического анализа, и проводить анализ широкого круга элементов на уровне  $n \cdot 10^{-4} \%$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Веригин А.А. Опыт внедрения и эксплуатации рентгеновских спектрометров СРВ на предприятиях ВКО / А.А. Веригин, В.А. Петров // Матер. II республ. науч.-техн. конф. «Научно-технический прогресс: управление качеством, энерго- и ресурсосбережение на пороге XXI века». Усть-Каменогорск: ВКГУ, 2002. С.46-48.

2. Фурсов В.А. Полупроводниковые детекторы в спектрометрах рентгенофлуоресцентного анализа / В.А.Фурсов, А.А.Веригин, В.А.Петров // Тр. Второй Междун.науч.-техн.конф. «Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных конденсированных сред». Барнаул: Изд-во Алт.ун-та, 2001. С.271-276.

\* \* \* \* \*

---

#### THE ANALYSIS OF "CPB" ROENGEN SPECTROMETER OPERATION ON KHAZASTAN'S ENTERPRISES

A.A.Verigin, V.A.Petrov

*The work illustrates the experience of many years in utilisation of high sensitive roentgen-fluorescent spectrometers to determine mass content of elements in various products.*

*The basic difficulties and obstacles which arise when solving the different analytical tasks as well as apparatus and methodological ways of elimination of these factors are considered.*

*The evaluation of characteristics of methods inaccuracy and achieved thresholds in detection demonstrate the opportunities to solve complicated tasks of process monitoring using energy-dispersion "CPB" spectrometers, produced by Daltech-U-Ka Ltd.*

---